

jp59215863/pn

L1 ANSWER 5 OF 5 WPINDEX COPYRIGHT 2010 THOMSON REUTERS on STN
ACCESSION NUMBER: 1985-298643 [198548] WPINDEX
DOC. NO. CPI: C1985-129083 [199321]
DOC. NO. NON-CPI: N1985-222294 [199321]
TITLE: Laminated prod. - comprises surface layer of mixt. of
acrylic* resin and poly-fluoride resin and substrate
layer of thermoplastic resin
DERWENT CLASS: A13; A14; A94; P73
PATENT ASSIGNEE: (JAPS-C) JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD
COUNTRY COUNT: 1

PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN IPC
JP 59215863	A	19841205	(198548)*	JA	8[0]	<-

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
JP 59215863 A		JP 1983-90967	19830524

PRIORITY APPLN. INFO: JP 1983-90967 19830524
INT. PATENT CLASSIF.:
IPC RECLASSIF.: B32B0025-00 [I,C]; B32B0025-08 [I,A]; B32B0027-00
[I,A];
B32B0027-00 [I,C]; B32B0027-28 [I,A]; B32B0027-28
[I,C];
B32B0027-30 [I,A]; B32B0027-30 [I,C]
JAP. PATENT CLASSIF.:
MAIN/SEC.: B32B0025-08; B32B0027-00 104; B32B0027-28; B32B0027-30
A;
B32B0027-30 D
FTERM CLASSIF.: 4F100; 4F100/AK01.A; 4F100/AK01.B; 4F100/AK02.B;
4F100/AK02.J; 4F100/AK02.K; 4F100/AK10; 4F100/AK11.B;
4F100/AK11.J; 4F100/AK19.A; 4F100/AK25.A; 4F100/AK27.J;
4F100/AK28; 4F100/AK29.J; 4F100/AK29; 4F100/AK64;
4F100/AK73; 4F100/AK75; 4F100/AL01.B; 4F100/AL01;
4F100/AL05.A; 4F100/AN02.A; 4F100/BA02; 4F100/BA15;
4F100/GA06; 4F100/GA23; 4F100/GB16; 4F100/GB71;
4F100/JB01; 4F100/JB16.B; 4F100/JK06; 4F100/JL06;
4F100/JL09; 4F100/JL11; 4F100/YY00.A; 4F100/YY00.B

BASIC ABSTRACT:

JP 59215863 A UPAB: 20050426

Laminated prod. consists of (A) surface layer of a mixt.

comprising

(A1) acrylic resin contg. essentially polymer prepd. by polymerising
30-100 wt.% of ethylenically unsaturated carboxylate ester blended
optionally copolymerisable vinylic cpd. in the presence of 0-70 wt.% of
elastomer and (A2) polyfluoride resin in wt. ratio of (A1)/(A2) =
25-80/75-20 and contg. at least 25 wt.% of ethylenically unsaturated
carboxylate ester and (B) thermoplastic resin substrate layer

comprising

95-60 wt.% of aromatic cpd. and 5-40 wt.% of vinyl cyanide monomer.

The ethylenically unsaturated carboxylate ester is most pref.
methyl methacrylate. The copolymerisable monomer is pref. styrene,

alpha-methyl styrene or acrylonitrile. The elastomer is pref.
polybutadiene, SBR, ethylene/propylene/diene terpolymer rubber or
acrylic rubber. The aromatic cpd. is pref. styrene or alpha-methyl styrene. The
vinyl cyanide monomer is pref. (meth)acrylonitrile.
ADVANTAGE - The blending of acrylic resin into polyvinylidene
fluoride resin improves the adhesion of polyvinylidene resin to
compensate the disadvantages of thermoplastic resin and to provide high
resistance against weather, chemicals, solvents, impact and heat and
flame-retarding activity.
MANUAL CODE: CPI: A04-C01; A04-D03A; A04-E10; A04-F06C; A07-A02B;
A11-B09

Your Reference: 2004P20022WOJP (2227)

Our Reference: 212393C

Citation 2:

JP Patent Appl. Publ. No. 59-215863 - 05 December 1984

Application No. 58-90967 - 24 May 1983

Applicant: JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD., Tokyo, JP

Title: LAMINATE

Claim:

A laminate, characterized by comprising:

a layer of a composition (C) that is made of an acrylic resin (A) and a polyvinylidene-fluoride-based resin (B) at (A):(B) = 25 to 80:75 to 20 wt%, the acrylic resin (A) being made mainly of a polymer obtained by polymerizing 30 to 100 wt% of a resin component that includes an ethylene-unsaturated carboxylate compound and optionally a vinyl-based compound copolymerizable therewith in the presence or absence of 70 wt% or less of a rubber-like polymer, in which the content of the ethylene-unsaturated carboxylate compound in the composition is 25 wt% or more; and

a layer of a thermoplastic resin (D) that includes an aromatic compound and a vinyl cyanide compound, in which the content of the vinyl cyanide compound in the resin component is 5 to 40 wt%.

[Excerpt of the descriptive part of the specification]

Polyvinylidene-fluoride-based resins (B) used in the present invention are not limited to homopolymers of vinylidene fluoride, but also includes copolymers having a vinylidene fluoride content of 90 mol% or more.

Examples of ethylene-unsaturated carboxylate compounds that serve as essential components in the acrylic resin (A) include alkyl acrylates, alkyl methacrylates, esters of ethylene-unsaturated carboxylic acids and

Your Reference: 2004P20022WOJP (2227)

Our Reference: 212393C

hydroxyalkyls, etc. Examples of alkyl acrylates include methyl acrylate, ethyl acrylate, etc. Examples of alkyl methacrylates include methyl methacrylate, ethyl methacrylate, etc. Examples of hydroxyalkyl esters of ethylene-unsaturated carboxylic acids include β -hydroxyethyl acrylate, β -hydroxyethyl methacrylate, etc. Alkyl methacrylates are preferable, and methyl methacrylate is more preferable.

The content of the ethylene-unsaturated carboxylate in the resin component is not limited, and is preferably 40 to 100 wt%, and more preferably 60 to 100 wt%.

Meanwhile, examples of monomers to be copolymerized with the ethylene-unsaturated carboxylate include aromatic vinyl compounds, vinyl cyanide compounds, amide-group-containing compounds, polyfunctional compounds, etc. Styrene, α -methyl styrene, and acrylonitrile are preferable.

.....

As typical applications of the laminate of the present invention, the application to materials for signboards and travel bags is possible, utilizing the stain resistance of the polyvinylidene fluoride layer. Utilizing the excellent weatherability, an application to various signboards and traffic signs is also possible. As the polyvinylidene fluoride layer has high resistance to various chemicals, an application to preservation containers for various chemicals, etc., is also possible.

.....

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—215863

⑤ Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開
B 32 B 27/28		7112—4F	昭和59年(1984)12月5日
27/30		6921—4F	
// B 32 B 25/08		6122—4F	発明の数 1
27/00	1 0 4	7112—4F	審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ 積層体

⑮ 特 願 昭58—90967

⑯ 出 願 昭58(1983)5月24日

⑰ 発 明 者 堤忠彦

東京都中央区築地2丁目11番24
号日本合成ゴム株式会社内

⑱ 発 明 者 加藤正

東京都中央区築地2丁目11番24
号日本合成ゴム株式会社内

⑲ 発 明 者 北川洋三

東京都中央区築地2丁目11番24
号日本合成ゴム株式会社内

⑳ 発 明 者 西岡明德

東京都中央区築地2丁目11番24
号日本合成ゴム株式会社内

㉑ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24
号

明 細 書

1. 発明の名称

積 層 体

2. 特許請求の範囲

70重量%以下のゴム状重合体の存在下又は不存在下に、エチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物および必要に応じてこれと共重合可能なビニル系化合物とからなる樹脂構成成分30～100重量%を重合して得られる重合体を主成分とするアクリル系樹脂(A)とポリフッ化ビニリデン系樹脂(B)とからなる組成物であって、

(A)/(B)=25～80/75～20重量%であり、組成物中のエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の含量が25重量%以上である組成物(C)の所と、芳香族化合物及びシアニ化ビニル化合物を含み、樹脂成分中のシアニ化ビニル化合物の含量が5～40重量%である熱可塑性樹脂(D)の層とからなることを特徴とする積層体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は芳香族ビニル化合物とシアニ化ビニル化合物を含む熱可塑性樹脂層とポリフッ化ビニリデン樹脂層とからなる積層物に関し、更に詳しくはポリフッ化ビニリデン樹脂とアクリル系樹脂とからなる樹脂組成物層と、芳香族ビニル化合物、シアニ化ビニル化合物を含む熱可塑性樹脂層とからなる積層体(積層物)に関する。

芳香族ビニル化合物とシアニ化ビニル化合物を含む熱可塑性樹脂(以後熱可塑性樹脂という)としては、スチレン・アクリロニトリル樹脂、ABS樹脂、BPDMA-スチレン・アクリロニトリルグラフト共重合体等が広く知られており、これら樹脂の共通した長所としては、成形流動性にすぐれていること、成形物の表面が美麗であること、比較的成本が安いこと又ゴムで変性されているのでABS樹脂は耐衝撃性にすぐれていること等により広く利用されている。

しかしこれらの樹脂の共通的短所としては可燃性であること、紫外線による劣化が大きいこ

と、摩耗しやすいこと、表面が汚れやすいこと及び薬品におかされやすいこと等によりその使用用途に制限をうけているのが現状である。

これらの短所を改良するために種々の方法が提案されている。

例えば難燃性を付与させるために、難燃剤を添加する方法が提案されているが難燃剤を添加することで、樹脂の成形流動性・外観の美麗を犠牲にし、又耐衝撃性樹脂にあっては耐衝撃性を大幅に低下することになり、熱可塑性樹脂本来の長所をうしなうことになる。摩耗性を改良するためウレタン樹脂を添加する方法も提案されているが先に示した難燃剤添加と同様の問題が発生する。

耐薬品性の改良として、極性単量体例えばアクリロニトリル化合物の共重合量を多くする方法が提案されているがこの方法によっても耐薬品性の改良は充分ではなく更に樹脂の加工成形性が低下し、又熱安定性が低下することになり成形物の着色の原因になるので好ましくない。

い出しこの知見に基づいて、この発明を完成するに至った。

すなわち本発明は70重量%以下のゴム状重合体の存在下又は不存在下にエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物および必要に応じてこれと共重合可能なビニル系化合物とからなる樹脂構成成分30～100重量%を重合して得られる重合体を主成分とするアクリル系樹脂(A)とポリフッ化ビニリデン系樹脂(B)とからなる組成物であって、(A)/(B)=25～80/75～20重量%であり、組成物中のエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の含量が25重量%以上である組成物(C)の濁と、芳香族化合物及びシアン化ビニル化合物を含み、樹脂成分中のシアン化ビニル化合物の含量が5～40重量%である熱可塑性樹脂(D)の層とからなることを特徴とする積層体である。

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明で用いられるポリフッ化ビニリデン系樹脂(B)とはフッ化ビニリデンのホモポリマーの

この様に熱可塑性樹脂共通の短所を共に改良することは困難であるのが現状である。

一方、ポリフッ化ビニリデン樹脂は成形流動性にすぐれ、耐候性、耐薬品性、耐溶剤性、耐摩性、耐熱性、難燃性等にすぐれた樹脂であるがコストが高く、そのために汎用性に大きな障害となっている。

長所をあわせもった成形品を得る方法として、両者の積層物とする方法が考えられるが、スチレン系熱可塑性樹脂成形物とポリフッ化ビニリデン樹脂とは互の接着性が十分でなく、そのために熱可塑性樹脂面に積層されたポリフッ化ビニリデン樹脂がはがれ、実用上この方法を採用することができなかった。

そこで発明者らは、熱可塑性樹脂成形物層とポリフッ化ビニリデン樹脂層との層間の接着性の改良について種々の検討を重ねた結果、特定のアクリル系樹脂をポリフッ化ビニリデン樹脂に混合することでポリフッ化ビニリデン樹脂と熱可塑性樹脂との接着性が改良されることを見

みながらフッ化ビニリデン含有量90モル%以上のコポリマーをも含む樹脂である。

アクリル系樹脂(A)の必須成分であるエチレン系不飽和カルボン酸エステル化合物としては、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート及びエチレン系不飽和カルボン酸とヒドロキシアルキルのエステルなどがあり、アルキルアクリレートとしては例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート等である。アルキルメタクリレートとしては例えばメチルメタアクリレート、エチルメタクリレート等である。エチレン系不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルとしては、例えばβ-ヒドロキシエチルアクリレート、β-ヒドロキシエチルメタクリレート等があり、好ましくはアルキルメタクリレートであり更に好ましくはメチルメタクリレートである。

樹脂成分中のエチレン系不飽和カルボン酸エステルの含量は特に制限はないが好ましくは40～100重量%更に好ましくは60～100

重量%である。

一方、エチレン系不飽和カルボン酸エステルと共重合する単量体としては、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、アミド基を有する化合物、多官能性化合物などがあり、好ましくはスチレン、 α -メチルスチレン、アクリロニトリルがある。

このアクリル系樹脂(A)はゴム変性したものであっても良い。

ゴム変性したアクリル系樹脂を用いると、更に耐衝撃性のすぐれた積層物が得られる。

このゴム変性に使用されるゴム状重合体成分としては、ジエン系ゴム状重合体及び非ジエン系ゴム状重合体であり、ジエン系ゴム状重合体としてはポリブタジエン、SBR、NBR、ポリイソブレン、ポリクロロブレンなどであり、これらのゴム状重合体は乳化重合、溶液重合などによりつくられ、又スズ又はリチウム等によりカップリングされたポリブタジエン、ポリイソブレン、SBR、更にスチレン-ブタジエン

ブロック共重合体等であり、これらのゴム状重合体は、単独また二種以上を混合して使用することができる。

一方非ジエン系ゴム状重合体としてはエチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体、塩素化ポリエチレン、ノルマルブチルアクリレート重合体、ノルマルブチルアクリレートとアリロニトリル共重合体、ノルマルブチルアクリレート-ブタジエンの共重合体、ノルマルブチルアクリレート-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体等のアクリル系ゴム状重合体などが挙げられる。これらの非ジエン系ゴム状重合体は単独又は二種以上混合して使用することができる。

又ジエン系ゴム状重合体と非ジエン系ゴム状重合体を混合して使用することもできる。

~~又ジエン系ゴム状重合体と非ジエン系ゴム状重合体を混合して使用することもできる。~~

好ましいゴム状重合体としては、ポリブタジエン、SBR、EPDM、アクリルゴムであり、

耐候性が求められる用途に於いてはEPDM、アクリルゴムが適している。

アクリル系樹脂中(A)のゴム状重合体の含有量は、70重量%以下であり、70重量%を越えると、組成物(C)中のエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の含量が少なく、熱可塑性樹脂(D)との接着性が低下し、実用に耐える積層体が得られない。ゴム重合体は含有しなくてもよいが、耐衝撃性と接着力のバランスの点からは好ましいゴム含量の範囲は5~40重量%であり、更に好ましくは10~30重量%である。

アクリル系樹脂(A)の高化式フローテスト測定による好ましいフロー値は $0.5 \sim 4.0$ [$\times 10^{-3}$ cm^2/sec , 200°C , 30 Kg/cm^2 ノズル $1^{\phi} \times 2 \text{ m/m}$] である。この範囲であるとアクリル系樹脂(A)とポリフッ化ビニリデン系樹脂(B)との相溶性が良くなりその結果積層物の表面状態が美麗となり、又機械的強度のすぐれたものが得られやすい。

本発明のアクリル系樹脂(A)の製造方法について特に制限はないが乳化重合法、懸濁重合法、

塊状懸濁重合法、塊状重合法及び溶液重合法により好適に得られる。

またアクリル系樹脂(A)にはABS樹脂やアクリロニトリル-スチレン共重合体のような他の樹脂を適宜混合して使用することもできる。

アクリル系樹脂(A)とポリフッ化ビニリデン系樹脂(B)の混合割合は(A)/(B)=25~80/75~20重量%であり、好ましくは(A)/(B)=30~60/70~40重量%である。(B)が20重量%未満であると、ポリフッ化ビニリデンのすぐれた性能を維持することができずその結果、本発明の目的とする積層物が得られない。一方(B)が75重量%を越えると、熱可塑性樹脂(D)との接着力が低下し、実用に耐える積層物が得られない。一方(B)が40~70重量%の範囲にあると、接着力がすぐれ、かつ(B)と(C)の各成形品の成形収縮率差に起因する変形の少ない積層物が得られる。

また組成物(C)中のエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の含量は25重量%以上、好ましくは30重量%以上、更に好ましくは40

重量%以上である。25重量%未満であると熱可塑性樹脂(D)上に積層された組成物(C)との接着力が改良されず実用に耐える積層物が得られない。

熱可塑性樹脂(D)は芳香族ビニル化合物とシアン化ビニル化合物を含む樹脂であり、芳香族ビニル化合物としては、特に制限するものでないがその1例としてスチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、ビニルトリエン、核ハロゲン置換スチレン等がある。これらのうちスチレン、 α -メチルスチレンが好ましい。

芳香族ビニル化合物は芳香族ビニル系熱可塑性樹脂(D)の成形流動性に寄与し、全単量体中の芳香族ビニル化合物の含有量は20重量%以上が好ましく、20重量%以下では成形流動性の良いものが得られにくい。

シアン化ビニル化合物としては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリルなどである。

シアン化ビニル化合物の量は熱可塑性樹脂(D)の構成全単量体成分中で5~40重量%が好ま

る。

エチレン系不飽和カルボン酸エステルは先に述べた(A)で使用する単量体化合物を使用することができる。(より優れた積層体を得られ)多官能性単量体としてはジビニルベンゼンなどがある。

これらの単量体は単独又は二種以上混合して使用することができる。

熱可塑性樹脂(D)はゴム状重合体を含んでも含まなくても良いが、耐衝撃性が求められる用途に於いてはゴム状重合体を含んだものが良く、ゴム状重合体としては先にアクリル系樹脂に於いて説明したゴム状重合体が使用できる。

熱可塑性樹脂(D)中のゴム状重合体の含有量は、40重量%以下であり、40重量%を越えると、剛性が不足し熱可塑性樹脂(D)の性能が求められる分野への用途に適さない。耐衝撃性と剛性のバランスの点から好ましい範囲は5~40重量%である。

熱可塑性樹脂(D)の製造方法について特に制限するものではないが乳化重合法、懸濁重合法、

しく更に好ましくは10~35重量%である、5重量%未満であるとポリフッ化ビニリデン樹脂とアクリル系樹脂からなる組成物(C)との接着力が弱く実用に耐える積層物が得られず、一方40重量%を越えると熱可塑性樹脂(D)の成形性、熱安定性が低下し、熱可塑性樹脂本来のすぐれた性質が損なわれることになり、工業的価値が低減する。

また熱可塑性樹脂(D)の性質を損なわない程度に共重合可能な単量体例えばアミド基を有するビニル化合物、N-メチロール化合物、エチレン系不飽和カルボン酸エステル、エチレン系不飽和カルボン酸、及び多官能性単量体などを使用することができる。

アミド基を有する化合物あるいはN-メチロール化合物としては、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどがある。エチレン系不飽和カルボン酸化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸及びイタコン酸などであ

塊状懸濁重合法、塊状重合法及び溶液重合法により得られる。

ゴム状重合体を含む熱可塑性樹脂(D)はゴム状重合体の存在下に先にのべた単量体化合物を先にのべた重合方法を用いて共重合させることにより得られる。

本発明のアクリル系樹脂(A)とフッ化ビニリデン樹脂(B)とからなる組成物(C)の層と熱可塑性樹脂(D)の層とを積層する方法は特に制限するものでないがその積層方法の例を以下に示す。

- (1) (C)と(D)をそれぞれを押出機又は熱ロール等の成形加工機から積層状態で引き出し、積層物をつくる方法。
- (2) 押出機又は熱ロールにより、(C)、(D)の各成形物を成形し(C)、(D)の各シート又はフィルムを重ね、加熱圧着させる方法。
- (3) (C)のシートと(D)のペレット又はパウダーあるいは(D)のシートと(C)のペレット又はパウダーを重ね圧縮成形する方法。
- (4) (C)を適当な溶剤(例えばジメチルホルムア

ミド)に溶解し、この溶液を(㉑)の成形物に塗布し、溶剤を蒸発除去し、積層物を得る方法又は(㉑)を適当な溶剤に溶解した溶液を(㉒)のシートに塗布し溶剤を蒸発除去し積層物を得る方法。

等が実施できる。これらの積層物は(㉒)又は(㉑)の成形物の少なくとも1面に他(㉑)又は(㉒)の層を積層することにより得られ、(㉒)、(㉑)を複数層重ね合わせることもでき、実用に於ける要求性能により適宜、積層面を決めることができる。又積層物の厚みは特に限定されるものではなく、用途に応じて種々提供する事が出来る。

本発明の積層物の代表的な用途としてはポリフッ化ビニリデン層の汚れ難さを利用したサインボード、旅行用カバン用材料又その優れた耐候性を利用した各種の看板類、道路標識類、更にポリフッ化ビニリデン層が各種の化学薬品に対して強い抵抗力を有することから各種薬品の保存容器等にも使用できる。

尚、本発明の積層物の製造に際して、必要に

応じて着色剤、熱安定剤、滑剤、紫外線吸収剤、漏電防止剤等を適宜添加することも可能である。

また二酸化チタン、カーボンブラックなどの光線遮へい力の強い着色剤を(㉒)に含有させ積層体の耐候劣化を抑制することが出来る。

更にまた熱可塑性樹脂(㉑)の層は発泡化されたものでも良い。

以下実施例、比較例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。各例における部及びgは重量基準を意味する。

1. アクリル系樹脂(A)について

表-1に示した組成を有するアクリル系樹脂を実施例、比較例において使用した。

2. ポリフッ化ビニリデン(PVDF)はペンウォルト社のKYNAR 740を使用した。

3. 熱可塑性樹脂(㉑)について

表-2に示した組成を有する熱可塑性樹脂(㉑)を実施例、比較例において使用した。

実施例および比較例

表-3.4に示したアクリル系樹脂(A)、ポリフッ化ビニリデン樹脂(B)熱可塑性樹脂(㉑)の組合せで以下の方法にて、積層物の評価を行なった。

(1) (A)と(B)からなる組成物(C)の成形品の作成

表-3に示した割合で(A)のペレットと(B)のペレットをヘンシェルミキサーで混合し、その混合物を6インチ径ロール混練機を使用して温度180℃にて溶解混練したあとプレス成形機を使用して温度200℃にて加圧成形し、1辺5cm厚さ1mmの正方形平板を得た。

(2) (㉑)の成形品の作成

~~ポリフッ化ビニリデン樹脂~~ ^{熱可塑性}樹脂(㉑)のナチュラルペレットをプレス成形機を使用して温度200℃にて加圧成形し、1辺5cm厚さ1mmの正方形板を得た。

(3) 積層方法と積層体の評価方法

(C)の成形品と(㉑)の成形品とを重ね合わせ改めてプレス成形機を使用して温度200℃にて加圧成形し厚さ約1.8mmの積層平板を得た。

この積層平板より巾1cm長さ4cmの短冊状試験片を切出し、以下に示す密着度測定及び積層物の変形(ソリ)状態評価を行ない、一方表面状態及びデュボン衝撃強度については切出をせずに平板そのままを試験片とした。

1) 積層界面の密着度の測定方法

短冊状試験片の端面より長手方向に、積層界面を約5mm鋭利な刃先を持つナイフを使用して強制的に剥離した。

オートグラフI8-2000(島津製作所製引張試験機の登録商標名)を使用して、適切な治具にて剥離した各層を把み垂直反対方向に引張り積層界面の密着度を評価した。

2) 積層物の表面状態

積層物の組成物(C)層の表面状態を目視にて、下記の基準で評価を行なった。

- 印 : 表面平滑
- △ " : 表面やや荒れている
- × " : 荒れている

3) 積層物の変形(ソリ)状態

試験片を成形後23℃で8時間状態調節後、積層物の組成物(C)層側の試験片の長辺(4cm)の両端を結ぶ線上の midpoint と試験片の組成物(C)層側の面との間隔を測定(単位 mm/mm)する。間隔が大きい程ソリが大きくなり、好ましくない。

4) デュポン衝撃強度の測定方法

積層物の平板を23℃の温度下で、デュポン式落錐衝撃試験機を使用して、落錐衝撃強度を測定した。

この測定では組成物(C)層が上側(打撃面)になるように固定し、打撃棒は先端半径が1/4インチのものを使用した。

以上の各実施例、比較例の各評価結果を表-3、-4に示した。

表-3に示すように本発明による積層物は本発明の目的を十分に達成している。

一方、表-4に示した比較例において積層物(I)および(II)は(C)中のMMA含有率が低く十分な密

着力が得られないし、更に積層物のソリが大きく、実用に供するには難がある。

積層物(II)はアクリル系樹脂(A)中のゴム状重合体の量が本発明の範囲外にあり(C)層と(D)層の密着性は得られなかった。

又積層物(III)は熱可塑性樹脂(D)中のシアン化ビニル化合物の量が少なく(C)層と(D)層の密着は得られなかった。

表-1 アクリル系樹脂の組成と特性

	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
アクリル系樹脂の組成 (例)							
ゴム状重合体							
EPDM			20				
ポリブタジエン				15			75
メチルメタクリレート	100	60	60	85	100	100	25
スチレン		30	16				
アクリロニトリル		10	4				
フロー値($\times 10^{-3}$ cm ² /sec, 200℃, 30kg/cm ²)	13	18	15	12	0.5	30	9

製造方法

- 1) A-3を除く他のアクリル系樹脂は乳化重合方法により製造したものであり、フロー値は、分子鎖調節剤(ターシャリドデシルメルカプタン)の使用量により、調節した。
- 2) A-3はトルエンを溶媒とし、ベンゾイルパーオキシドを触媒とする溶液重合法により製造した。フロー値はターシャリドデシルメルカプタンの使用量により、調節した。

表-2 熱可塑性樹脂

	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	D-6
熱可塑性樹脂の組成						
ゴム状重合体含有率(%)			0			
EPDM	15					
ポリブタジエン		25		20	20	20
樹脂成分の含量(%)	75	75	100	80	80	80
樹脂成分中の単量体組成率(%)						
アクリロニトリル	15	25	30	20	7	2
スチレン	85	75	70	70	93	98
メチルメタクリレート				10		

表-3 積層物の評価結果

実施例	実施例											
	積層物の表示											
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l
組成物(C)の構成組成	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-1	←	←	←	C-7	C-8
アクリル系樹脂(A)	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-1	←	←	←	A-1	A-1
ポリフッ化ビニリデン樹脂(B)	PVDF	←	←	←	←	←	PVDF	←	←	←	←	←
(A)/(B) (%)	40/60	60/40	60/40	60/40	40/60	40/60	40/60	←	←	←	27/73	60/40
((C)中のMMA%)	(40)	(36)	(36)	(51)	(40)	(40)	(40)	(40)	(40)	(40)	(27)	(60)
積層物												
組成物(C)層	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-1	←	←	←	C-7	C-8
熱可塑性樹脂層(D)	D-2	←	←	←	←	←	D-1	D-3	D-4	D-5	D-2	D-2
積層物の品質												
密着性(Kg/cm)	45	38	41	49	35	33	43	3で熱可塑性樹脂層が剥離	5以上	2.5	2.1	5以上
組成物(C)層の表面状態	○	○	○	○	△	△	○	○	○	○	○	○
積層物のソリ状態(mm)	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下	1.5	1以下
デュボン衝撃強度(Kg-cm/mm)	26	32	43	38	27	18	22	2	30	18	40	28

表-4 積層物の評価結果

比較例 積層物の表示	比較例-1			
	イ	ロ	ハ	ニ
組成物(C)の構成組成	C-9	C-10	C-11	C-12
アクリル系樹脂(A)	A-1	A-7	A-1	A-1
ポリフッ化ビニリデン樹脂(B)	PVDF	←	←	←
(A)/(B) (%)	22/78	70/30	20/80	40/60
(C)中のMMA%	(22)	(17.5)	(20)	(40)
積層物				
組成物(C)層	C-9	C-10	C-11	C-12
熱可塑性樹脂層	D-2	D-2	D-2	D-6
積層物の品質				
密着性	1.2	密着せず	0.7	密着せず
組成物(C)層の表面状態	0	—	0	—
積層物のソリ状態 (mm)	3.8	—	4.2	—
デュポン衝撃強度 (Kg-cm/mm)	27	—	24	—